Ueber die

isomeren Thiosemicarbazide.

—*—

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Hans Walther
aus Nürnberg.

ACAD. LIBRAT. RIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Mai 1902.

Erlangen 1902.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

29

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Dekan: Herr Professor Dr. Roemer.
Referent: Herr Professor Dr. Otto Fischer.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Experimental-Untersuchung führte ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Max Busch im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen aus.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Max Busch

für die mir bei der Ausführung der erwähnten Arbeit in liebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41540301_0058

Theoretischer Teil.

Emil Fischer hat im Jahre 1877 in seiner klassischen Untersuchung über Hydrazine [1]) bereits mitgeteilt, dass diese gleich Ammoniak und Aminbasen Senföle anlagern unter Bildung von Abkömmlingen des Thioharnstoffs.

Diese Aminothioharnstoffe von der allgemeinen Form

RNHNHCSNHR,

von ihrem Entdecker „Sulfosemicarbazide" genannt, haben in neuerer Zeit wieder die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, als W. Marckwald [2]) die interessante Thatsache veröffentlichte, dass das Diphenylthiosemicarbazid in zwei isomeren Formen existiert.

L. Marckwald hatte nämlich bei der Darstellung dieses Semicarbazides gefunden, dass es bei 139° deutlich zusammensinterte und erst bei 176° zu einer klaren Flüssigkeit schmolz. Tauchte man hingegen ein mit Substanz beschicktes Capillarröhrchen in auf 140° erhitzte Schwefelsäure, so verflüssigte sich der feste Körper, um nach wenigen Sekunden wieder zu einer festen, weissen Masse zu erstarren, die jetzt bei 176° schmolz.

W. Marckwald unternahm die Untersuchung dieser auffallenden Erscheinung und veröffentlichte im Jahre 1892 eine Abhandlung: „Ueber stereoisomere Thiosemicarbazide" [3]).

---

1) Annalen 190, 122.

2) B. 25, 3098.

3) l. c.

Er fand, dass man das niedrig schmelzende Semicarbazid erhält, wenn man die äquimolekularen Mengen von Phenylhydrazin und Phenylsenföl bei guter Kühlung zusammengibt, und weiterhin, dass die niedrigschmelzende Form schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die höher schmelzende übergeht.

Aus der letzteren konnte jedoch die erstere nicht mehr erhalten werden.

Diese Isomerie konnte auf verschiedene Weise erklärt werden:

1) Durch Strukturisomerie

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N - NH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CSNHC_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 - NH - NH \\ \qquad\qquad\qquad\; | \\ \qquad\qquad\qquad\; CSNHC_6H_5. \end{array}$$

2) Durch Desmotropie

$$C_6H_5NHNHCSNHC_6H_5 \text{ und}$$
$$C_6H_5NHNC(SH)NHC_6H_5.$$

3) Durch Stereoisomerie,

für welche sich W. Marckwald entschied.

Er gibt der niedrig schmelzenden Verbindung, die er α- oder labile Form nennt, folgende Formel:

$$\begin{array}{rcl} C_6H_5 - NH - & N & \\ & \| & \\ C_6H_5NH - & C & - SH \end{array}$$

der höher schmelzenden, der β- oder stabilen Form:

$$\begin{array}{rcl} C_6H_5 - NH - & N & \\ & \| & \\ SH - & C & - NHC_6H_5 \end{array}$$

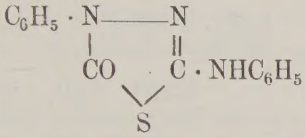
Als Richtpunkt für die Benennung nimmt er die beiden gemeinsame Hydrosulfürgruppe und nennt die labile die Anti- und die stabile die Syn-verbindung.

Zu dieser Auffassung wurde W. Marckwald gebracht:

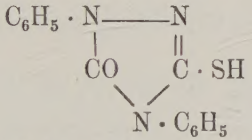
1) durch die leichte Umwandlung der α- in die β-Form und

2) besonders durch das Verhalten der beiden Verbindungen gegen Phosgen.

Das stabile Semicarbazid gibt mit Phosgen das von M. Freund[1]) beschriebene Phenylanilidothiobiazolon von der Formel:

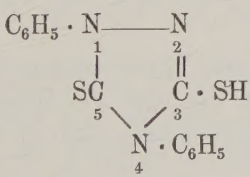


während das labile neben diesem Biazolon — es entsteht nämlich dadurch, dass das α-Semicarbazid durch die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure in die β-Form umgelagert wird — eine Verbindung mit Mercaptancharakter bildet, der W. Marckwald folgende Konstitution gibt:



Demnach erscheint dieser Körper als ein Triazolonderivat.

M. Busch und E. Wolpert[2]) erhielten nun bei der partiellen Entschwefelung des 1-4-Diphenyl-5-thiotriazolon-3-thiols



eine Verbindung, die ihrem Aufbau und ihrem Verhalten nach ein Triazolonabkömmling und mit dem von W. Marckwald oben angegebenen identisch sein musste. Beide Verbindungen sind jedoch isomer.

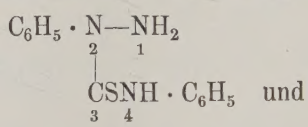
---

1) B. 23, 2821.

2) B. 34, 304.

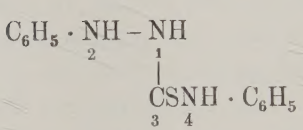
M. Busch[1]) hat nun in Gemeinschaft mit H. Holzmann bewiesen, dass die Annahme Marckwalds, die beiden Diphenylthiosemicarbazide wären stereoisomer, unrichtig ist, dass beide vielmehr strukturisomer sind.

Thatsächlich kommen den beiden folgende Formeln zu:



und

I.



II.

und zwar der labilen Verbindung die Formel I., der stabilen die Formel II.

Die Gründe, die W. Marckwald bewogen haben, eine Strukturisomerie für nicht gegeben zu halten, sind folgende:

Der leichte Uebergang von der α- in die β-Form scheint ihm schwer verständlich, da die Umlagerung der labilen in die stabile Form auf einer Wanderung des Senfölrestes von dem α- zu dem β-Stickstoff des Phenylhydrazins beruhen müsste.

Ausserdem ist eine Strukturisomerie deshalb ausgeschlossen, weil sonst die eine Verbindung stark basische Eigenschaften besitzen müsste, die er aber nicht beobachtete.

M. Busch und H. Holzmann[2]) fanden jedoch, dass die α-Verbindung in der That basischen Charakter hat. Während die ätherische Lösung der β-Verbindung auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure klar bleibt, fällt aus

1) B. 34, 320.

2) l. c.

der α-Verbindung das salzsaure Salz sofort in Form eines weissen krystallinischen Pulvers aus.

Aus diesem Salz erhielt ich das Diphenylthiosemicarbazid beim Behandeln mit Soda zurück. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert zeigt es den Schmelzpunkt 176°. Es hatte also keinerlei Zersetzung stattgefunden, es hatte sich lediglich beim Umkrystallisieren die α- in die β-Form umgelagert.

Die wesentlichen Momente, auf Grund deren M. Busch und H. Holzmann[1]) zu der neuen Auffassung von der Isomerie der Thiosemicarbazide kamen, sind die folgenden:

Das α-Diphenylthiosemicarbazid zeigt salpetriger Säure gegenüber das Verhalten eines asymmetrisch disubstituierten Hydrazins, es liefert Thiocarbanilid.

Die β-Verbindung wird dagegen zu einem Azofarbstoff oxydiert.

Die α-Verbindung kondensiert sich bei Wasserbadtemperatur mit Benzaldehyd zum entsprechenden Benzyliden, während unter den gleichen Versuchsbedingungen die β-Verbindung nicht reagiert

Analog verhalten sich auch die Methyläther der beiden Semicarbazide.

Benzolsulfochlorid gegenüber zeigt der α-Methyläther das Verhalten einer primären Base, der β-Methyläther das einer secundären.

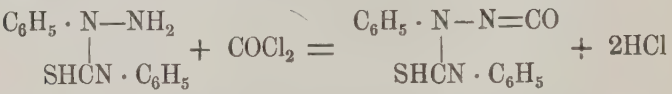
Nur der α-Methyläther addiert Schwefelkohlenstoff; mit Benzaldehyd vereinigt er sich unter Erwärmen zu einem Benzyliden, die β-Verbindung dagegen kondensiert sich erst beim Erwärmen.

Nach dieser Aufklärung der Isomerie ist natürlich die Konstitutionsformel ausgeschlossen, die W. Marckwald dem Reaktionsprodukt von 2-4-Diphenylthiosemicarbazid mit Phosgen gab.

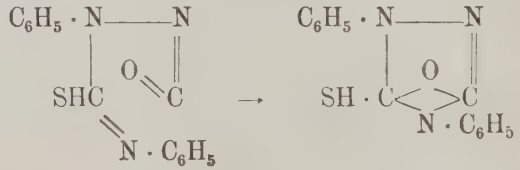
---

1) l. c.

Da gleiche Moleküle zusammentreten und die Verbindung Mercaptancharakter zeigt, so konnte vorerst nur folgende Formel in Betracht kommen:



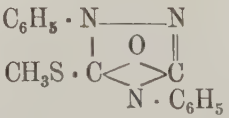
M. Busch und H. Holzmann[1]) sind nun aus unten angeführtem Grund dahin gekommen, diesem Körper folgende Konstitution zu geben:



I. II.

Möglicherweise entsteht intermediär ein Produkt der ersten Form, das sich aber in II. umwandelt, da sich die Anwesenheit der Atomgruppe -NCO durch eine gewisse Reaktionsfähigkeit bemerkbar machen müsste, die jedoch nicht beobachtet wurde.

Bei der Einwirkung von Phosgen auf den Methyläther von 2-4-Diphenylthiosemicarbazid haben M. Busch und H. Holzmann einen Körper erhalten, dem sie die Konstitution



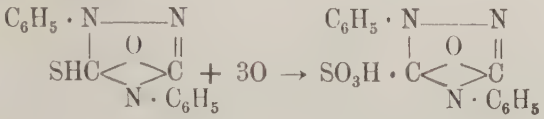
erteilen.

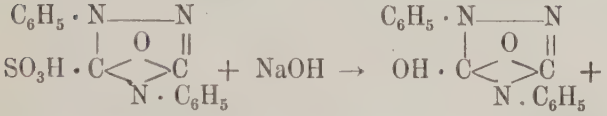
Unter dem Einfluss von Alkali spaltet dieses Sulfid Methylmercaptan ab.

Denselben Körper erhielt ich auf eine andere Weise. Ich behandelte das Reaktionsprodukt von Phosgen mit 2-4-Diphenylthiosemicarbazid in alkalischer Lösung mit Kalium-

1) l. c.

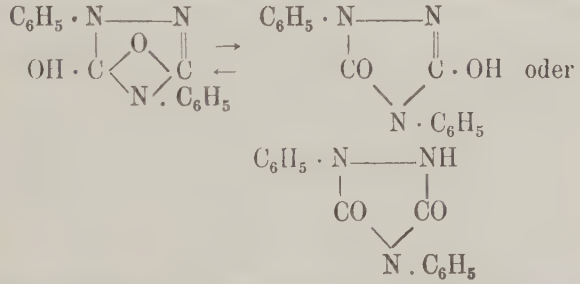
permanganat. Es fand hiebei wahrscheinlich eine Umlagerung in dem Sinne statt, dass sich intermediär eine Sulfosäure bildete:





$NaHSO_3$.

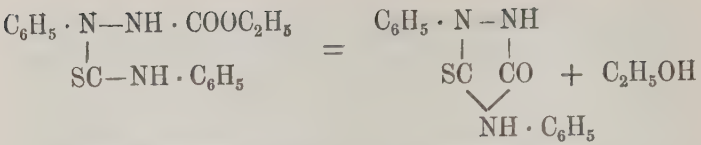
Diese Annahme hat sich jedoch insofern nicht bestätigt, als diese auf so verschiedene Art erhaltenen Körper sich identisch erwiesen mit 1-4-Diphenylurazol[1]), es muss also bei diesen Reaktionen eine intramolekulare Umlagerung stattgehabt haben und zwar in folgender Weise:



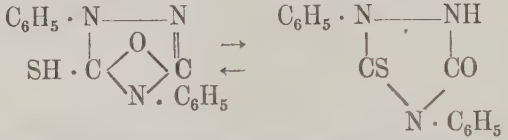
Das bereits erwähnte Reaktionsprodukt aus Phosgen und 2-4-Diphenylthiosemicarbazid nimmt zwar beim Methylieren die Methylgruppe am Schwefel auf, zeigt aber nicht die Eigenschaft der Disulfidbildung.

M. Busch[2]) konnte nun feststellen, dass dieser Körper identisch ist mit dem aus 2-4-Diphenylthiosemicarbazid-1-carbonsäureäthylester erhaltenen 1-4-Diphenyl-5-thiourazol[3]).

1) B. 34, 2336.
2) B. 35, 973.
3) B. 34, 2328.



Dieses Derivat kann in die Mercaptanform nur dadurch übergehen, dass die Sauerstoffbrückenbindung sich herstellt; in diesem Falle muss sich der Vorgang in der Richtung des unteren Pfeiles vollziehen.

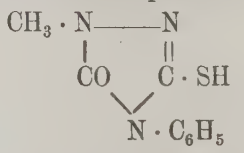


Wie aus dem Mitgeteilten ersichtlich, handelt es sich hier um einen Fall von Tautomerie.

Unter der grossen Anzahl der von W. Marckwald und seinen Schülern untersuchten Thiosemicarbaziden befindet sich eines, das nur in einer Form zu existieren scheint, das aus Methylhydrazin und Phenylsenföl resultierende Methylphenylthiosemicarbazid.

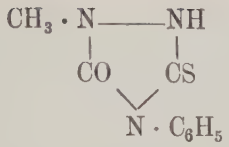
W. Marckwald und E. Sedlaczek[1]) haben dieses Semicarbazid deshalb näher studiert, und sind zu dem Ergebnis gekommen, dass die vorliegende Form, die sonst so unbeständige α-Form sein müsste.

Ihrer damaligen Auffassung entsprechend, schreiben sie dem aus Phosgen und dem fraglichen Semicarbazid hervorgegangenen Kondensationsprodukt die Formel



zu. Sie machten dabei die Beobachtung, dass sich dieser Körper bei höherer Temperatur in ein Isomeres umlagert, in dem sie die desmotrope Form

1) B. 29, 2920.

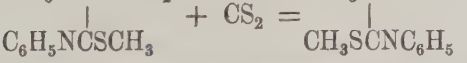


zu erblicken glaubten.

Durch die mehrfach angeführten Untersuchungen von M. Busch und A. Holzmann war eine Revision der genannten Arbeit von W. Marckwald und E. Sedlaczek nötig.

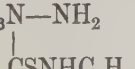
Vor allen Dingen gelang es mir, den Nachweis zu liefern, dass das schon erwähnte Thiosemicarbazid eine α-Verbindung ist; und zwar auf Grund folgender Beobachtungen: Mit Benzaldehyd reagiert es entsprechend dem 2-4-Diphenylthiosemicarbazid glatt bei Wasserbadtemperatur; es tritt Kondensation zur entsprechenden Benzylidenverbindung ein.

Der als gelbgefärbtes Oel erhaltene Methyläther zeigt Benzolsulfochlorid gegenüber das Verhalten eines primären Amins. Ebenso wird Schwefelkohlenstoff leicht addiert unter Bildung der entsprechenden Dithiocarbazinsäure:



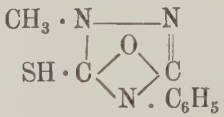
Mit Benzaldehyd reagiert der Methyläther unter Wärmeentwicklung.

Es kommt also dem untersuchten Thiosemicarbazid folgende Formel zu:

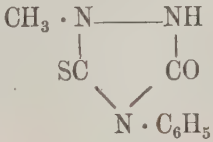


W. Marckwald und E. Sedlaczek erhielten, wie erwähnt, aus diesem Semicarbazid und Phosgen einen bei 163° schmelzenden Körper, der nach wenigen Sekunden wieder erstarrte und dann erst wieder bei 212° schmolz.

In diesen beiden Isomeren dürften nun die desmotropen Formen, wie sie oben beim Diphenylthiosemicarbazid schon verzeichnet wurden, vorliegen und zwar dürfte der niedrig schmelzenden, labilen Verbindung die Form I., der höher schmelzenden stabilen die Form II. zukommen.



I.



II.

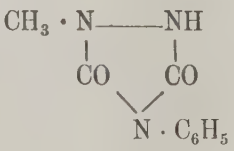
Massgebend für diese Auffassung sind folgende Thatsachen:

Beide haben saure Eigenschaften, die niedrigschmelzende Verbindung gibt beim Methylieren ein Methylsulfid und beim Oxydieren ein Disulfid im Gegensatz zur höher schmelzenden Form.

Schliesslich ist es mir auch noch gelungen, die höher schmelzende, sog. stabile Form in die labile zurückzuverwandeln und zwar unter dem Einfluss von Alkali.

W. Marckwald und E. Sedlaczek konnten bei dem Versuch den bei 212° schmelzenden Körper zu methylieren keinen krystallisierenden Körper erhalten.

Ich habe diesen Körper mit der molekularen Menge Jodmethyl in Methylalkohol im Einschlussrohr erhitzt, dann den Rohrinhalt mit einigen Tropfen Kalilauge eingedampft, wobei Methylmercaptan vollständig entwich. Auf diese Weise erhielt ich ein schwefelfreies Produkt, das identisch ist mit dem von Marckwald angegebenen 1-Methyl-4-phenylurazol.



Bei der Methylierung hatte sich demnach der Methyläther der Form I gebildet, die — SCH_3 Gruppe wurde dann gegen — OH ausgetauscht, und durch Wanderung des labilen Wasserstoffes entstand das Urazol.

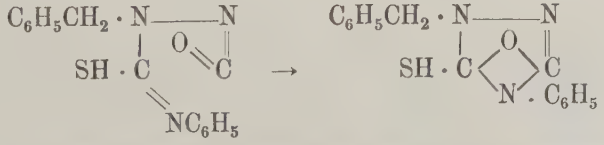
Ueberblickt man die Reihe der bisher untersuchten Thiosemicarbazide, die also sämtlich in zwei Isomeren auftreten, so ergibt sich, dass alle aus aromatischen Hydrazinen gewonnen waren; so lag denn die Vermutung nahe, dass die Beständigkeit des α-Methylphenylthiosemicarbazides vielleicht allen aus aliphatischen Hydrazinen hervorgehenden Thiosemicarbaziden zukomme; denn eine Umwandlung der α-Form des Methylphenylthiosemicarbazides in die β-Form ist mir wie Marckwald und Sedlaczek nicht gelungen.

Es wurde von mir deshalb das Thiosemicarbazid untersucht, das man aus Benzylhydrazin und Phenylsenföl erhält.

Aus den genannten Komponenten bekam ich zunächst einen bei 118° schmelzenden Körper, derselbe erwies sich seinem Verhalten nach als 2-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazid

$$C_6H_5CH_2N(CSNHC_6H_5)—NH_2;$$

denn mit Benzaldehyd kondensiert er sich bei Wasserbadtemperatur; mit Phosgen reagiert er nach folgender Gleichung:



Der α-Methyläther kondensiert sich unter Erwärmen mit Benzaldehyd; mit Benzolsulfochlorid reagiert er als primäre Base.

Durch Erhitzen auf 130° entsteht das bei 152° schmelzende Isomere

$$\begin{array}{ll} C_6H_5 \cdot NH - & NH \\ & \vert \\ & CS \cdot NH \cdot C_6H_5, \end{array}$$

das als β- bzw. 1-4-Verbindung Quecksilberoxyd in der Kälte reduzierte.

Avenarius[1]) hat aus Allylsenföl und Phenylhydrazin ein Thiosemicarbazid erhalten und zwar nur in einer Form, so dass es zweifelhaft war, ob hier die 2-4- oder die 1-4-Form vorliegt. Seinem Verhalten entspricht die letztere Form:

$$\begin{array}{ll} C_6H_5NH - & NH \\ & \vert \\ & CSNHC_3H_5 \end{array}$$

So reduziert sein Methyläther schon in der Kälte Quecksilberoxyd, gegen Benzolsulfochlorid verhält er sich wie eine sekundäre Base; mit Benzaldehyd kondensiert er sich weder bei gewöhnlicher noch bei Wasserbadtemperatur.

Die 2-4-Verbindung konnte nicht erhalten werden.

Schliesslich studierte ich noch das Verhalten eines Thiosemicarbazides, das in 4-Stellung eine Methylgruppe trägt. Lässt man unter Kühlung Methylsenföl auf Phenylhydrazin einwirken, so erhält man einen Körper, dem die Konstitution

$$\begin{array}{ll} C_6H_5 \cdot & N - NH_2 \\ & \vert \\ & CS \cdot NH \cdot CH_3 \end{array}$$

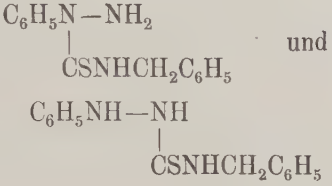
zukommt.

Er zeigt das Verhalten eines asymmetrisch disubstituierten Hydrazins, als welches es sich glatt bei Wasserbadtemperatur mit Benzaldehyd kondensiert und mit Salzsäure ein Salz gibt. Erhitzt man dieses Thiosemicarbazid

1) B. 24, 268.

auf 130° oder kühlt man beim Zusammengeben von Hydrazin und Senföl nicht, so erhält man 1-4-Phenylmethylthiosemicarbazid.

Auch aus Benzylsenföl und Phenylhydrazin erhält man zwei Isomere.



und

Und zwar erhält man das höher schmelzende, stabile Thiosemicarbazid beim längeren Erhitzen des labilen auf 135°.

Es wäre vorteilhaft, gut krystallisierende Aether der eben besprochenen Semicarbazide zu erhalten, um leichter entscheiden zu können, ob das vorliegende Semicarbazid eine α- oder β-Verbindung sei.

Diesbezügliche Versuche mit den beiden Diphenylthiosemicarbaziden und Aethylenbromid, Benzylchlorid, o- und p-Nitrobenzylchlorid gaben unbefriedigende Resultate, wenn es auch in einigen Fällen gelang, gut krystallisierende Formen zu erhalten.

Der letzte Teil der Untersuchung erstreckte sich auf ein dialiphatisch-substituiertes Thiosemicarbazid, das entsteht bei der Einwirkung von Methylsenföl auf Benzylhydrazin.

Die Verbindung zeigte den Schmp. 122° und das Verhalten eines α-Thiosemicarbazides, während beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol eine Verbindung krystallisierte, die das Verhalten der β-Form zeigte.

Vorliegende Untersuchung zeigt, dass nur das Methylphenyl- und das Phenylallylthiosemicarbazid in einer Form

zu erhalten waren und zwar das erstere in der 2-4-, das letztere in der 1-4-Form.

Es war also nicht möglich, eine Gesetzmässigkeit zu finden, nach welcher Thiosemicarbazide ausschliesslich in der α- oder β-Form erhalten werden können. Es scheint, dass die Natur und Stellung der Substituenden hierauf keinen Einfluss hat.

Experimenteller Teil.

2-4-Diphenylthiosemicarbazidchlorhydrat.

$$C_6H_5-N-NH_2HCl$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad\quad CSNHC_6H_5$$

Wie bereits erwähnt worden ist, zeigt das 2-4-Diphenylthiosemicarbazid im Gegensatz zur 1-4-Form basische Eigenschaften.

Mit wenig alkoholischer Salzsäure entsteht sofort in der ätherischen Lösung der α-Verbindung ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk derber, wasserheller Krystalle zu erkennen gibt. Dieser Niederschlag ist leicht löslich in Alkohol, weshalb er auf Zusatz von zuviel alkoholischer Salzsäure wieder in Lösung geht.

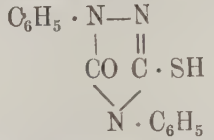
Das Chlorhydrat zeigt den Schmp. 157°.

$$C_{13}H_{14}N_3SCl$$

berechnet: Cl 12,7 % gefunden 13,0 %.

Beim Behandeln des salzsauren Salzes mit Soda erhielt ich einen bei 145° schmelzenden Körper, der aus absoluten Alkohol umkrystallisiert den Schmp. 176° zeigte. Es wurde also das α-Thiosemicarbazid beim Umkrystallisieren in die β-Form verwandelt. Wie oben erwähnt, löst sich das Chlorhydrat im Ueberschuss der alkoholischen Salzsäure. Beim langsamen Verdunsten dieser Lösung trat auf Zusatz von Wasser der deutliche Geruch nach Phenylsenföl auf.

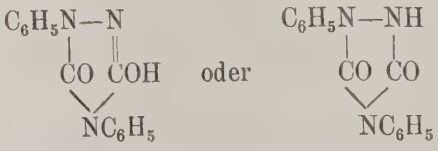
W. Marckwald[1]) bekam bei der Einwirkung von Phosgen auf 2-4 Diphenylthiosemicarbazid — und zwar gab er zu überschüssigem Phosgen dieses Semicarbazid unter Kühlung — eine Verbindung, die bei 219—221° schmolz, löslich in Ammoniak war, und der er die Formel:



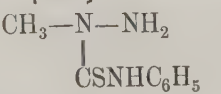
gab. Dass diese Formel unrichtig ist, habe ich bereits auseinander gesetzt. Den so erhaltenen Körper löste ich eben in Natronlauge und gab in der Kälte die berechnete Menge Kaliumpermanganat zu, filtrierte von dem abgeschiedenen Braunstein ab und dampfte die Lösung auf dem Wasserbade ein. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und auf Zusatz von Salzsäure schieden sich dann Krystalle ab, die aus verdünntem Alkohol in schwach gefärbten flachen Nadeln herauskamen.

Dieser Körper ist schwefelfrei, und identisch mit dem von M. Busch und H. Holzmann[2]) erhaltenen Körper, der bei der Einwirkung von Phosgen auf den Methyläther von 2-4 Diphenylthiosemicarbazid, und nachträglichem Abspalten von Methylmercaptan entstand.

Dieser Verbindung kommt — wie schon auseinandergesetzt wurde — folgende Formel zu:



2-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid.



Zur Darstellung dieses Semicarbazides wurde das nach

1) B. 25, 3098.

2) B. 34, 304.

G. v. Brüning[1]) erhaltene saure, schwefelsaure Methylhydrazin $CH_3NH—NH_2H_2SO_4$ in möglichst wenig Wasser gelöst und dann zur Lösung die genau berechnete Menge Pottasche unter Kühlung hinzugefügt.

Das entstandene schwefelsaure Kalium wurde von der freien Base mittelst absolutem Alkohol getrennt. Zu der alkoholischen Lösung wurde allmählich die berechnete Menge Phenylsenföl unter Eiskühlung gegeben.

Schon bevor alles Senföl zugegeben, beginnt die Krystallisation. Nach einstündigem Stehen im Eiswasser wird abfiltriert; die Krystalle werden aus möglichst wenig gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert. Aus der Mutterlauge krystallisieren auf Zusatz von Wasser noch geringe Mengen des Semicarbazides aus. Man erhält so einen Körper, der in derben Prismen krystallisiert und bei 143° schmilzt.

Verhalten des Methylphenylthiosemicarbazides gegen Benzaldehyd.

Erwärmt man das vollständig trockene Thiosemicarbazid mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd auf dem Wasserbad, so gibt sich schon nach ungefähr 5 Minuten die eingetretene Reaktion dadurch zu erkennen, dass Wasserabscheidung beginnt. Die Masse erstarrt zu einem weissen Krystallbrei.

Aus gewöhnlichem Alkohol krystallisiert die Verbindung in weissen, schön glänzenden Nadeln, die den Schmp. 132° zeigen. Der Körper ist löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroine. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Benzaldehyd abgespalten.

Das Kondensationsprodukt ist die Benzylidenverbindung des 2-Methyl-4-phenylthiosemicarbazides

$$\begin{array}{l} CH_3N—N = CHC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CSNHC_6H_5 \end{array}$$

1) Ann. 253, 5.

0,1300 gr Substanz gab 18,4 ccm N bei 744 mm Druck und 20°.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3S$:

15,61 % N

Gefunden:

15,84 % N.

Methyläther

$$C_6H_5N = \begin{matrix} CH_3—N—NH_2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad C—SCH_3 \end{matrix}$$

Fein gepulvertes Semicarbazid wird mit der für 1 mol. berechneten Menge 10 % alkoholischer Kalilauge übergossen und dann allmählich die berechnete Menge Jodmethyl zugegeben, wobei Lösung eintritt.

Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelbgefärbtes Oel ab. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen; beim Verdampfen des Aethers erhielt man den reinen Methyläther.

In ätherischer Lösung wird der Methyläther von Quecksilberoxyd nicht angegriffen; in alkoholischer Lösung tritt beim Kochen Zersetzung ein unter Stickstoffentwicklung und Auftreten des Isonitrilgeruches.

Verhalten des Methyläthers gegen Benzolsulfochlorid.

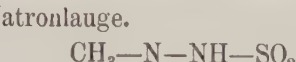
Nach der Methode von Hinsberg[1]) wurde der Methyläther in verdünnter Natronlauge fein suspendiert und dann mit Benzolsulfochlorid kräftig durchgeschüttelt. Der Aether geht zum grössten Teil in Lösung.

Zur Zerstörung des überschüssigen Chlorides wird gekocht; filtriert; aus dem Filtrat wird durch schwaches Ansäuern das Sulfon erhalten. Aus Alkohol krystallisiert

1) B. 23, 2962.

es in weissen, nadelförmigen Krystallen, vom Schmp. 93 – 94°.

Das Sulfon ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in gewöhnlichem Alkohol und Aether, löslich in Natronlauge.



0,1995 gr Substanz gab 0,275 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3S_2O_2$:

19,1 % S

Gefunden:

18,9 % S.

Auf dem Filter blieb ein Oel zurück, das aus Alkohol nach längerem Stehen in farblosen, drusenförmigen Nadeln krystallisierte und den Schmp. 115° zeigte.

Der Körper war löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

I. 0,1 gr Substanz gab 9,5 ccm N bei 740 mm Druck und 25°.

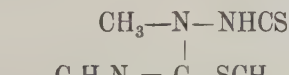
Gefunden: 10,3 % N

II. 0,1567 gr Substanz gab 14,8 ccm N bei 740 mm Druck und 24°.

Gefunden: 10,3 % N.

Verhalten des Methyläthers gegen Schwefelkohlenstoff:

Schwefelkohlenstoff wird vom Methyläther leicht addiert, es entsteht dabei die entsprechende Dithiocarbazinsäure



beziehungsweise das Salz mit der Base; bald nach Zugabe der berechneten Mengen setzt sich ein weisses Krystallpulver ab, das bei 163° schmilzt.

0,1588 gr Substanz gab 0,323 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{19}H_{26}N_6S_4$:

27,47 % S

Gefunden:

27,7 % S.

Verhalten des Methyläthers gegen Benzaldehyd.

Uebergiesst man den Methyläther mit der für 1 mol. berechneten Menge von Benzaldehyd, so tritt unter Erwärmen Reaktion ein, zugleich tritt der Geruch nach Merkaptan auf. Aus Alkohol erhielt ich in der Hauptsache einen in weissen Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmp. 109°.

Derselbe ist leicht löslich in Aether und Benzol, weniger leicht in Alkohol.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Benzaldehyd abgespalten.

Die Verbindung ist schwefelfrei. Der reine, getrocknete Methyläther spaltet beim Kochen mit Natronlauge Merkaptan nicht ab; dies geschieht jedoch sofort auf Zusatz von Benzaldehyd.

Neben diesen weissen, filzartigen Nadeln krystallisierte ein gelbgefärbter Körper in geringen Mengen aus. Die durch Alkohol von den weissen Nadeln getrennten derben, gelben Krystalle schmolzen bei 69° und gaben die Schwefelreaktion.

Auch diese Verbindung spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Benzaldehyd ab. Sie scheint also das eigentliche Benzyliden des Methyläthers zu sein.

Eine Analyse konnte jedoch von diesem Körper nicht gemacht werden, da ich ihn nur in verschwindenden Mengen erhielt. Dieser Körper ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, unlöslich in Ligroine.

Die Analysen des Hauptproduktes stimmen auf den Körper:

$$CH_3—N—N : CHC_6H_5$$
$$C_6H_5N = COH$$

0,1162 gr Substanz gab 17,8 ccm N bei 730,5 mm Druck und 22,5°.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O$:

16,6 % N

Gefunden:

16,6 % N.

Wie ich bereits in der Einleitung bemerkte, konnte die β-Verbindung dieses Thiosemicarbazides nicht erhalten werden.

W. Marckwald und E. Sedlaczek[1]) erhielten bei der Einwirkung von Phosgen auf 2-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid einen Körper, der bei 163° schmilzt, sofort wieder erstarrt, um bei 212° wieder zu schmelzen.

Wie ich schon erwähnte, gelang es W. Marckwald und E. Sedlaczek nicht, beim Methylieren des bei 212° schmelzenden Körpers eine krystallisierende Verbindung zu erhalten, sie gaben deshalb die weitere Untersuchung dieses Produktes auf. Ich setzte da, wo sie aufgehört hatten, die Untersuchungen fort.

Das labile Phosgenderivat wurde durch Erhitzen auf 140° in das stabile verwandelt.

Dieses ist in heissem Wasser löslich, woraus es gut krystallisiert, leicht löslich in heissem Alkohol, kaum löslich in Benzol, unlöslich in Aether.

1 gr des stabilen Phosgenderivates wurde mit der genau berechneten Menge Kalilauge und Jodmethyl in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad erwärmt, dann wurde die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, und der Alkohol abdestilliert, es trat keine Krystallisation ein,

1) B. 29, 2920.

auch nicht nach längerem Trocknen über Schwefelsäure. Die wässrige Lösung schied auf Zusatz von Schwefelsäure weissgelbe Krystalle ab, die aus Wasser umkrystallisiert den Schmp. 154° angaben, sofort wieder erstarrten und dann wieder bei 208° schmolzen.

Durch diese auffallende Erscheinung veranlasst, machte ich folgenden Versuch: Ich erwärmte das hochschmelzende Phosgenderivat 30—40 Minuten in alkalischer Lösung auf dem Wasserbad, beim Fällen mit verdünnter Salzsäure krystallisierten lange, weisse Nadeln, die bei 159° schmolzen, sofort wieder erstarrten und dann erst wieder bei 208° schmolzen.

Es ist mir also geglückt, die sog. stabile Form wieder in die labile zurückzuverwandeln.

Ich erneuerte den Methylierungsversuch in der Weise, dass ich 1 g des hochschmelzenden Phosgenderivates mit der genau berechneten Menge Jodmethyl in Methylalkohol ungefähr 3 Stunden im Wasserbombenofen erhitzte. Es trat vollständige Lösung ein. Beim Oeffnen der Röhre machte sich ein intensiver Mercaptangeruch bemerkbar.

Die gelbgefärbte methylalkoholische Lösung wurde eingedampft, wobei ein braungefärbtes Oel zurückblieb.

Dieses Oel wurde mit Natronlauge eingedampft, wobei wieder Mercaptan abgespalten wurde, der Rückstand wurde in Alkohol gelöst, von den geringen Spuren, die nicht in Lösung gingen, wurde abfiltriert, das Filtrat wurde erneut eingedampft.

Das Ganze wurde dann mit verdünnter Essigsäure gerade neutralisiert, und dann mit Aether ausgeschüttelt.

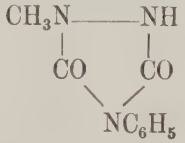
Beim Verdunsten des Aethers erhielt ich schwach gefärbte Krystalle vom Schmp. 184°.

Aus verdünntem Alkohol krystallisierte die Verbindung in Prismen; dieselben sind schwefelfrei.

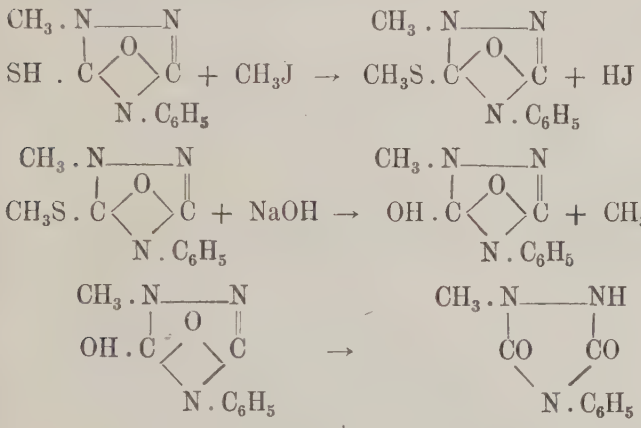
Der entstandene Körper ist unlöslich in kaltem Was-

ser, leicht löslich in heissem; löslich in Soda, schon in der Kälte.

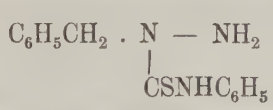
Derselbe ist identisch mit dem von W. Marckwald angegebenen 1-Methyl-4-phenylurazol.



Den Verlauf der Reaktion kann man sich in folgender Weise veranschaulichen:



2-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazid.



Aus salzsaurem Benzylhydrazin wird die Base mit Kalilauge in Freiheit gesetzt, das Hydrazin wird mit Aether aufgenommen, beim Verdunsten des Aethers bleibt die Base als gelbgefärbtes Oel zurück.

Gibt man zu der alkoholischen Lösung dieses Oeles die berechnete Menge Phenylsenföl unter Eiskühlung, so scheidet sich das Benzylphenylthiosemicarbazid in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 118° ab.

Verhalten gegen Benzaldehyd.

Es erfolgt bei Wasserbadtemperatur glatt Kondensation zur entsprechenden Benzylidenverbindung unter denselben Bedingungen wie beim 2-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid.

Mit verdünnten Mineralsäuren wird Benzaldehyd abgespalten.

Das Benzyliden ist unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether; löslich in heissem Alkohol und Benzol.

Aus Alkohol krystallisiert es in farblosen Säulen, die bei 132° schmelzen.

$$\begin{array}{c} C_6H_5CH_2 - \underset{\displaystyle CSNHC_6H_5}{\underset{|}{N}} - N = CHC_6H_5 \end{array}$$

0,2064 gr Substanz gab 22,7 ccm N bei 736 mm Druck und 19°.

Berechnet für $C_{21}H_{19}N_3S$:

12,1 % N

Gefunden:

12,2 % N.

Methyläther.

$$\begin{array}{c} C_6H_5CH_2 - N - NH_2 \\ | \\ C_6H_5N = C - SCH_3 \end{array}$$

Die Darstellung erfolgte analog der des Methyläthers von 2-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid.

Der Methyläther des 2-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazides wird als gelbbraun gefärbtes Oel erhalten.

Verhalten des Methyläthers gegen Benzolsulfochlorid.

Das Sulfon wurde nach der Methode von Hinsberg[1]) gewonnen.

Aus Alkohol krystallisierte der mit verdünnter Schwe-

1) l. c.

felsäure gefällte Niederschlag in schönen farblosen Prismen vom Schmp. 126°. Die Verbindung

$$\begin{array}{c} C_6H_5CH_2 - N - NHSO_2C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5N = C - SCH_3 \end{array}$$

ist löslich in Aether, Benzol und Alkohol, und heissem Ligroine.

0,1250 gr Substanz gab 11,8 ccm N bei 740 mm Druck und 25°.

Berechnet für $C_{21}H_{21}N_3S_2O_2$:

10,21 % N

Gefunden:

10,24 % N.

Verhalten des Methyläthers gegen Benzaldehyd.

Fügt man zu dem Methyläther etwas weniger als die äquimolekulare Menge Benzaldehyd, so tritt unter Erwärmen Reaktion ein.

Aus gew. Alkohol krystallisiert das Benzyliden in schwefelgelben, feinen Nadeln vom Schmp. 104°.

Löslich in viel Alkohol, leichter in Aether und Benzol.

Mit verdünnter Schwefelsäure tritt beim Kochen Spaltung ein.

$$\begin{array}{c} C_6H_5CH_2 - N - N : CHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5N : C . SCH_3 \end{array}$$

0,1756 gr Substanz gab 18,8 ccm N bei 745,5 mm Druck und 22,5°.

Berechnet für $C_{22}H_{21}N_3S$:

11,69 % N

Gefunden:

11,81 % N.

Verhalten von 2-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazid gegen Phosgen.

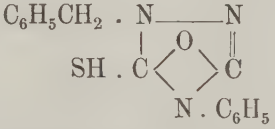
Fein gepulvertes Semicarbazid wurde mit einem Ueberschuss von Phosgen in Toluol auf dem Wasserbad erwärmt.

Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen.

Es löste sich vollständig in Natronlauge; aus der alkalischen Lösung wurde es mit Salzsäure gefällt.

Es ist verhältnismässig schwer in Wasser löslich, man erhält es aus Wasser in feinen, farblosen Nadeln; schwer löslich in kaltem Alkohol, jedoch leicht in heissem; kaum löslich in Aether, Benzol und Ligroine, leicht löslich in heissem Xylol.

Am schönsten krystallisiert es aus einer möglichst konzentrierten alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser; nämlich in langen, feinen, seidenglänzenden, weissen Nadeln vom Schmp. 218°.



0,1509 gr Substanz gab 20,4 ccm N bei 735 mm Druck und 19°.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3SO$:

14,8 % N

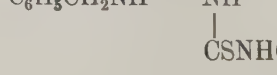
Gefunden:

15,0 % N.

Ueberführung der α- in die β-Form.

Aus dem α-Semicarbazid erhielt ich, beim Erhitzen auf 130° ungefähr 10 Minuten lang, eine gelblichgefärbte Schmelze, die aus Alkohol in farblosen Nadeln mit dem Schmp. 152° krystallisierte.

Die Verbindung zeigte das Verhalten einer β-Verbindung.



0,1442 gr Substanz gab 22,2 ccm N bei 740 mm Druck und 25°.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3S$:

16,37 % N

Gefunden:

16,70 %.

Der Methyläther wurde als gelbgefärbtes Oel erhalten, das Quecksilberoxyd in der Kälte reduzierte.

$$C_6H_5CH_2NH - NH$$
$$C_6H_5N = C \cdot SCH_3$$

1-Phenyl-4-allylthiosemicarbazid.

$$C_6H_5NH - NH$$
$$CSNHC_3H_5$$

Zur Darstellung dieses Thiosemicarbazides wurde die Methode von Avenarius[1]) verwendet. Man erhält das Carbazid in feinen, gefärbten Nadeln vom Schmp. 118—119°.

Wird nun dieses Phenylallylthiosemicarbazid feingepulvert mit der äquimolekularen Menge von Kalilauge in Alkohol gelöst und unter Kühlung die berechnete Menge Jodmethyl zugegeben, so tritt Rotbraunfärbung der Lösung ein.

Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein rotbraunes Oel ab, der Methyläther

$$C_6H_5NH - NH$$
$$C_3H_5N = CSCH_3$$

Derselbe wird in der bereits angegebenen Weise isoliert.

Fehling'sche Lösung reduziert der Methyläther bereits in der Kälte, ebenso Quecksilberoxyd.

Mit Benzolsulfochlorid gibt er ein in Alkalien unlösliches Sulfon.

---

1) B. 24, 268.

Mit Benzaldehyd erfolgte weder bei gewöhnlicher noch bei Wasserbadtemperatur Reaktion.

Um die α-Form zu erhalten, gab ich die berechneten Mengen Allylsenföl und Phenylhydrazin zusammen und zwar unter Kühlung.

Es entstand ein gelbbraun gefärbtes Oel, das, trotzdem es über ein halbes Jahr stand, nicht krystallisierte.

Das Reaktionsgemisch roch immer noch nach Senföl, ich leitete, um überschüssiges Senföl zu entfernen, Wasserdampf durch, doch auch jetzt trat trotz wochenlangen Stehens keine Krystallisation ein.

2-Phenyl-4-Benzylthiosemicarbazid.

$$\begin{array}{l} C_6H_5N - NH_2 \\ \quad\;| \\ \quad CSNHCH_2C_6H_5 \end{array}$$

Ich versuchte auf verschiedene Weise Benzylsenföl herzustellen, und zwar erhielt ich anfangs bei geringer Ausbeute ein unreines Produkt; so u. a. aus Thiophosgen und Benzylamin.

Auf Grund dieser verschiedenen Versuche bin ich jetzt in der Lage, folgende einfache Darstellungsweise anzugeben, die zu vorzüglichen Resultaten führte:

Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzylamin in ätherischer Lösung entsteht unter Wärmeentwicklung eine schön weiss krystallisierende Verbindung, das dithiocarbaminsaure Benzylammoniumsalz:

$$C = S \begin{array}{l} - NHCH_2C_6H_5 \\ - S - NH_3CH_2C_6H_5 \end{array}$$

Die Krystalle wurden abgesaugt, getrocknet und dann in Alkohol gelöst.

Zu dieser Lösung gab ich die doppelte berechnete Menge Sublimat (ebenfalls in alkoholischer Lösung) sofort scheidet sich das Quecksilbersalz aus.

$$\begin{array}{l} \quad - \ NHCH_2C_6H_5 \\ C = S \\ \quad - \ S \\ \quad - \ S > Hg \\ C = S \\ \quad - \ NHCH_2C_6H_5 \end{array}$$

Hierauf wurde im Oelbad der Alkohol abdestilliert, wobei ich die Temperatur nicht über 120° steigen liess.

Nachdem der Alkohol abdestilliert war, leitete ich sofort Wasserdampf durch, wobei das Benzylsenföl mit übergeht, das im Wasser untersinkt.

Nach ungefähr 2 Stunden ist alles Senföl übergetrieben. Dasselbe wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und der Aether am Kolonnenapparat abdestilliert.

Die Ausbeute war folgende: Aus 10 gr Benzylamin erhielt ich 12,2 gr des oben erwähnten Ammoniumsalzes und daraus 5 gr Benzylsenföl.

Das so erhaltene Benzylsenföl ist vollkommen rein und reagiert mit Phenylhydrazin sofort unter Wärmeentwicklung.

Aus gewöhnlichem Alkohol krystallisierten glänzende, weisse Prismen vom Schmp. 114°.

E. Dixon [1]) findet einen Schmp. von 115—116°.

Verhalten gegen Benzaldehyd.

Bei Wasserbadtemperatur tritt Reaktion ein, jedoch krystallisierte der Körper erst nach längerem Stehen.

Aus wenig gew. Alkohol krystallisierte das Benzyliden in wasserklaren, sechsseitigen Prismen vom Schmp. 128°.

Dieselben sind leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol, in Wasser und Ligroine.

Mit Mineralsäuren tritt beim Kochen der Geruch nach Benzaldehyd auf.

1) Journ. Chem. Soc. 1892, 1021.

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle CSNHCH_2C_6H_5}{\underset{|}{N}}-N = CHC_6H_5$$

0,1176 gr angew. Substanz gab 12,9 ccm N bei 746 mm Druck und 17°.

Berechnet für $C_{21}H_{19}N_3S$:

12,17 % N

Gefunden:

12,49 % N.

Dixon (l. c.) gibt an, dass das 2-Phenyl-4-Benzyl-thiosemicarbazid beim Kochen mit Salzsäure mehr oder weniger in seine Komponenten gespalten wird, mit einer Spur Salzsäure gekocht resultiert eine Substanz mit dem Schmp. 163°. Ueber diese Substanz fehlt jedoch jede weitere Angabe. Ich kann nur bestätigen, dass beim Kochen selbst mit Spuren von Salzsäure eine Zerlegung in Benzylsenföl und salzsaurem Phenylhydrazin erfolgt, es gelang mir jedoch nicht auf diese Weise den bei 163° schmelzenden Körper zu isolieren.

Ich erhielt denselben jedoch beim Erhitzen des α-Semicarbazides auf 135°, ungefähr 30 Minuten lang.

In ganz geringem Maase fand dabei eine Zersetzung statt, eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Aus Alkohol krystallisierte ein Körper in derben, rosa gefärbten Nadeln vom Schmp. 161—162°.

Eine Probe mit Nitroprussidnatrium ergab die erwartete Schwefelreaktion.

Die so erhaltene β-Verbindung

$$C_6H_5NH-\underset{\displaystyle CSNHCH_2C_6H_5}{\underset{|}{NH}}$$

ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol fast unlöslich, dagegen leicht in heissem; in Aether fast unlöslich; in heissem Benzol ziemlich schwer löslich.

0,1202 gr Substanz gab 18,3 ccm N bei 736 mm Druck und 20°.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3S$:

16,34 % N

Gefunden:

16,80 % N.

Methyläther

$$C_6H_5NH-NH$$
$$|$$
$$C_6H_5CH_2N = CSCH_3$$

Derselbe wird auf die schon mehrmals angegebene Weise als braunrotgefärbtes Oel erhalten.

Die ätherische Lösung dieses Oeles reduzierte Quecksilberoxyd in der Kälte.

2-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid

$$C_6H_5N-NH_2$$
$$|$$
$$CSNHCH_3$$

Die α-Verbindung wurde erhalten, indem man Methylsenföl und Phenylhydrazin unter Eiskühlung zusammengab.

Aus der Mutterlauge krystallisierte der Körper in glänzenden Blättchen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in schwach rosa gefärbten Nadeln, die bei 92° schmolzen.

Dixon[1]) findet den Schmp. bei 88—89°, Marckwald[2]) bei 90—91°.

Mit alkoholischer Salzsäure erhält man das bei 177° schmelzende Chlorhydrat als farbloses Krystallpulver, das in Wasser sehr leicht löslich ist, ebenfalls in Alkohol ziemlich löslich, in Aether und Benzol jedoch kaum löslich ist.

Verhalten gegen Benzaldehyd.

Es erfolgte glatt bei Wasserbadtemperatur unter Abscheidung von Wasser Kondensation zu dem Benzyliden von der Form:

---

1) Journ. Chem. Soc. 1890 (57, 261).

2) B. 25, 3107.

$$C_6H_5 \cdot N{-}N : CHC_6H_5$$
$$|$$
$$CSNHCH_3$$

Aus Alkohol erhält man das Benzyliden in weissen, glänzenden, spröden, platten Nadeln, vom Schmp. 151—152°.

Dasselbe ist fast unlöslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Alkohol, dann in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroine.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure trat Spaltung ein. Die Analyse ergab:

0,1687 gr Substanz gab 23,3 ccm N bei 742 mm und 19°.

Berechnet auf $C_{15}H_{15}N_3S$:

15,61 % N

Gefunden:

15,5 % N.

α-Metyläther

$$C_6H_5{-}N{-}NH_2$$
$$|$$
$$CH_3N = CSCH_3$$

Derselbe wird als rotgefärbtes Oel erhalten; die alkokolische Lösung mit Quecksilberoxyd erhitzt roch intensiv nach Isonitril.

Verhalten gegen Benzaldehyd.

Gibt man zu dem α-Methyläther die berechnete Menge Benzaldehyd, so bemerkt man den Geruch nach Mercaptan. (Mercaptan wurde mit Bleipapier nachgewiesen).

Aus der Mutterlauge krystallisiert beim Stehen ein schwefelhaltiger Körper in derben Prismen.

Aus Alkohol-Aether erhält man ihn in farblosen Krystallen vom Schmp. 136—137°.

$$C_6H_5N{-}N : CHC_6H_5$$
$$|$$
$$CH_3NCSCH_3$$

0,1106 gr Substanz gab 15,3 ccm N bei 732 mm Druck und 20°.

Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3S$:

14,8 % N

Gefunden:

15,2 % N.

Neben diesen Krystallen enthält die Mutterlauge noch ein Oel, das nicht krystallisiert zu erhalten war.

1-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH-NH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CSNHCH_3 \end{array}$$

Die β-Form erhält man, wenn Methylsenföl und Phenylhydrazin nicht unter Kühlung zusammengegeben werden, oder wenn man die α-Verbindung auf 130° erhitzt.

Aus Alkohol krystallisiert der Körper in platten, glänzenden, rotgefärbten Nadeln vom Schmp. 170°.

Marckwald[1]) findet den Schmp. 163—164°.

Die β-Verbindung condensiert sich nicht mit Benzaldehyd bei Wasserbadtemperatur.

Gibt man jedoch die β-Verbindung mit Benzaldehyd zusammen und erhitzt, so bemerkt man bei 130° das Auftreten von Gasblasen. Die Temperatur wurde langsam bis 170° erhöht. Nach dem Erkalten scheidet sich auf Zusatz von verdünntem Alkohol ein gelbgefärbtes Oel ab, das auf Zusatz von Aether krystallisiert. Der Körper erweicht bei 240°, schmilzt jedoch erst bei 245° zu einem braungelben Oel.

0,1128 gr Substanz gab 16,2 ccm N bei 729 mm Druck und 21°.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3S$:

15,61 % N

Gefunden:

15,65 % N.

---

1) l. c.

β-Methyläther

$$C_6H_5NH—NH$$
$$CH_3N = C—SCH_3$$

Derselbe wird als braungefärbtes Oel erhalten, das Quecksilberoxyd in der Kälte reduziert unter Rotfärbung der Lösung.

Mit verdünnter Schwefelsäure wird Mercaptan abgespalten.

Verhalten von Phosgen auf 2-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid.

Gibt man zu einer Lösung von Phosgen in Toluol α-Phenylmethylthiosemicarbazid und erhitzt das Ganze ungefähr $^3/_4$ Std. auf dem Wasserbad am Rückflusskühler, so tritt Reaktion ein und man erhält ein weisses Krystallpulver. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man das α-Semicarbazid in Benzol löst und zu dieser Lösung Phosgen im Ueberschuss gibt. Es tritt dann sofort Fällung ein.

Die Flüssigkeit wird dann zur Entfernung von Phosgen kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, der Niederschlag scharf abgesaugt.

Zur Trennung von ev. unverändertem Carbazid kann man das Reaktionsprodukt entweder in Natronlauge lösen und dann aus der filtrierten Lösung mit Salzsäure fällen oder man kann den Körper einfach in Wasser lösen, woraus er dann über Nacht in derben Säulen krystallisiert.

Der Körper erweicht bei 84°, ist bei ungefähr 90° geschmolzen und erstarrt über 90° wieder, um bei 203° wieder zu schmelzen.

Derselbe ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Aether.

Aus Alkohol erhält man die niedrigschmelzende Form

in feinen, seidenglänzenden Nadeln, bei längerem Stehen der alkoholischen Lösung krystallisiert das höher schmelzende Produkt aus.

Ebenso erhält man den bei 203° schmelzenden Körper, wenn man beim Fällen mit verdünnter Säure aus seiner alkalischen Lösung nicht für entsprechende Kühlung sorgt.

Weder mit Jod noch mit Eisenchlorid war ein Disulfid erhältlich.

Die Verbindung stellt aller Wahrscheinlichkeit nach die Carbonsäure dar.

$$C_6H_5N{-}NHCOOH$$
$$|$$
$$CSNHCH_3$$

Die Analyse stimmt auf den Körper $C_9H_{11}N_3SO_2$.

0,2164 gr Substanz gab 35,6 ccm N bei 749 mm Druck und 19°.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3SO_2$:

18,6 % N

Gefunden:

18,6 % N.

Der Körper verliert schon beim Trocknen im Toluolbad 1 mol. H_2O.

0,2352 gr Substanz verliert 0,0182 gr.

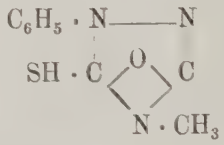
Berechnet 8,00 % H_2O

Gefunden 7,7 % H_2O.

Es gelingt nicht, die wasserhaltige Substanz durch Umkrystallisieren der höher schmelzenden Form aus Wasser zu erhalten, ebenfalls nicht beim langsamen Fällen der verdünnten alkalischen Lösung der letzteren in der Kälte mit Säuren.

Erwärmt man die niederschmelzende Form auf dem Wasserbad, so schmilzt die Substanz zusammen. Aus Wasser krystallisiert dann die bei 203° schmelzende Form in langen, weissen Nadeln, beim langsamen Auskrystallisieren aus viel Alkohol in schönen, wasserhellen, glänzenden Prismen. Beim Kochen der niedrig schmelzenden Form

in wässriger Lösung scheidet sich noch während des Kochens der bei 203° schmelzende Körper aus.



Die Analyse ergab:

0,1411 gr Substanz gab 25,6 ccm N bei 746 mm Druck und 17°.

Berechnet für $C_9H_9N_3SO$:

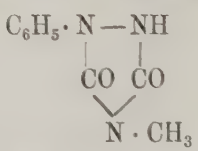
20,3 % N

Gefunden:

20,6 % N.

Erwärmt man das bei 203° schmelzende Phosgenderivat mit der berechneten Menge Jodmethyl im Einschlussrohr auf 100°, so macht sich beim Oeffnen der Geruch nach Mercaptan bemerkbar, es muss demnach eine SH-Gruppe vorhanden sein. Beim Stehen krystallisieren aus der Mutterlauge feine Nädelchen aus, die schwefelfrei sind. Schmp. 225°.

Der erhaltene Körper ist identisch mit dem von Busch und Heinrichs[1]) erhaltenen 1-Phenyl-4-methylurazol



0.1695 gr Subst. gab 33,5 ccm N bei 732 mm Druck und 17°.

Berechnet für $C_9H_9N_3O_2$:

21,9 % N

Gefunden:

22,0 % N.

1) B. 34, 2332.

Benzylchlorid auf die beiden Diphenylthiosemicarbazide.

Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf die α-Verbindung in alkalischer, alkoholischer Lösung erhielt ich, da bei der leichten Umwandlung von der α- in die β-Form nur bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet werden konnte, das α-Semicarbazid unverändert zurück.

Bei der Einwirkung auf β-Diphenylthiosemicarbazid erhält man ein rotbraunes Oel, das nicht krystallisierte.

p-Nitrobenzylchlorid und die beiden Diphenylthiosemicarbazide.

Zur genau abgewogenen Menge der α-Verbindung wurden die berechneten Mengen von Kalilauge und p-Nitrobenzylchlorid gegeben.

Das p-Nitrobenzylchlorid wirkte überhaupt nicht ein, es entstand p-Dinitrodibenzyl. (Laut Analyse und Schmp. 182°.) Erfolgt die Einwirkung nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern beim Erwärmen, so entsteht neben p-Dinitrodibenzyl ein Azokörper, der identisch ist mit dem aus p-Nitrobenzylchlorid und 1-4-Diphenylthiosemicarbazid erhaltenen. Es entstehen nämlich dabei feine, verfilzte rotgefärbte Nadeln, die aus Aether-Gasolin besonders schön, seidenglänzend krystallisieren. Schmp. 116°.

Dieser Azokörper, leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol, hat folgende Konstitution:

$$C_6H_5 \cdot N = N$$

$$C_6H_5N = \dot{C}-SCH_2C_6H_4NO_2$$

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1917 gr Substanz gab 26,3 ccm N bei 732 mm Druck und 19°.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4SO_2$:

14,89 % N

Gefunden:

15,10 % N.

Der Versuch, den so erhaltenen Azokörper mit Schwefelwasserstoff zu reduzieren, zeigte, dass hiebei eine Spaltung des Moleküls eintritt, und zwar konnte ich ein schwefelfreies und ein schwefelhaltiges Produkt isolieren.

Ersteres wurde als p-Dinitrodibenzyl, letzteres als 1-4-Diphenylthiosemicarbazid identifiziert.

Beim Eindampfen der Mutterlauge bleibt in ganz geringen Mengen ein rotgelb gefärbtes Oel zurück, das auf Zusatz von absoluten Alkohol krystallisierte.

Aus Alkohol umkrystallisiert zeigte es den Schmp. 132°. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, leicht löslich in Aether und Alkohol.

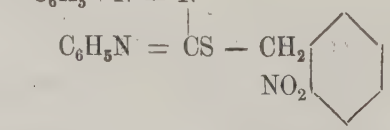
o-Nitrobenzylchlorid und die beiden Diphenylthiosemicarbazide.

Das o-Nitrobenzylchlorid verhält sich ganz analog dem p-Nitrobenzylchlorid.

Das α-Semicarbazid wurde in Alkohol gelöst, die berechnete Menge Kalilauge und o-Nitrobenzylchlorid zugegeben.

Sofort änderte beim Erwärmen die alkoholische Lösung ihre Farbe in tiefrot. Es krystallisierten rote verfilzte Nadeln vom Schmp. 114° aus der Mutterlauge, die man auch erhält beim Einwirken von o-Nitrobenzylchlorid auf 1-4-Diphenylthiosemicarbazid.

Es hatte sich also im ersten Fall die α- in die β-Form umgelagert.



Die Analyse ergab:

0,1485 gr Substanz 20 ccm N bei 740 mm Druck und 19°.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4SO_2$:

14,89 % N

Gefunden:

15,0 % N.

Auch hier wurde bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff das Molekül des Azokörpers zersprengt, es schieden sich Krystalle ab, die bei 180° unter Aufschäumen schmolzen und β-Diphenylthiosemicarbazid waren.

Aethylenbromid und die beiden Diphenylthiosemicarbazide.

Das α-Semicarbazid wurde mit der berechneten Menge Kalilauge und Aethylenbromid versetzt und am Rückflusskühler erwärmt.

Dabei färbt sich die ursprünglich rotgelbe Lösung gelb.

Beim Erkalten schied sich ein rotbraunes Oel ab, das aus absolutem Alkohol in wasserklaren Prismen erhalten wurde, die bei 177° unter Aufschäumen schmolzen.

Eine Analyse bestätigte die Annahme, dass die α- in die β-Form verwandelt worden war.

In geringen Mengen blieb ein braunes Oel zurück, das nicht krystallisierte.

In der Kälte wirkt Aethylenbromid weder auf 1-4 noch auf 2-4-Diphenylthiosemicarbazid.

Die 1-4-Verbindung wurde in Alkohol gelöst, der Lösung wurde die berechnete Menge Kalilauge und Aethylenbromid zugegeben.

Diese Lösung wurde ungefähr $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad am Rückfluss gekocht, wobei die zuerst rote Farbe in schwarzbraun umschlug.

Beim langsamen Erkalten krystallisierten braungefärbte Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 157—158° unter Zersetzung schmolzen. Dieser Körper ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether und Benzol.

$$C_6H_5 \cdot NH{-}NH$$
$$C_6H_5N = CSCH_2$$

0,1744 gr Substanz gab 26,1 ccm N bei 736 mm Druck und 18°.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_3S$:

16,4 % N

Gefunden:

16,7 % N.

Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd entsteht bei gewöhnlicher Temperatur ein Azokörper.

2-Benzyl-4-methylthiosemicarbazid.

$$C_6H_5CH_2N-NH_2$$
$$|$$
$$CSNHCH_3$$

Das salzsaure Benzylhydrazin wurde mit genau berechneter Menge Pottasche versetzt, wobei unter Entwicklung von CO_2 die Base in Freiheit gesetzt wurde. Dieselbe wurde mit Aether aufgenommen, dann der Aether abgedampft, wobei das Hydrazin als gelbgefärbtes Oel zurückblieb.

Zu diesem Oel wurde das bei gewöhnlicher Temperatur feste Methylsenföl ohne Lösungsmittel in äquimolekularer Menge gegeben.

Nachdem aus diesem Reaktionsgemisch trotz längerem Stehens nichts auskrystallisierte, wurde es auf dem Wasserbad ca. 10 Minuten erwärmt, worauf dann beim Erkalten das Ganze zu einem farblosen Krystallbrei erstarrte.

Derselbe wurde scharf abgesaugt und mit gew. Alkohol gewaschen.

Die Krystalle schmolzen bei 122° und zeigten Benzolsulfochlorid gegenüber das Verhalten einer primären Base, d. h. das Sulfon ist in Alkalilaugen löslich, fiel jedoch auf Zusatz von Salzsäure als weisses Krystallpulver aus.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte das Semicarbazid den Schmp. von 152°; zu bemerken ist, dass es bei 121° weich wurde.

Benzolsulfochlorid gegenüber zeigte es das Verhalten einer sekundären Base.

Ihm kommt also die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_2NH-NH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CSNHCH_3 \end{array}$$

zu.

Der höher wie der nieder schmelzende Körper lösen sich sehr leicht in Alkohol und Aether; aus verdünntem Alkohol krystallisiert der höher schmelzende in farblosen, langen Nadeln.

Lebenslauf.

Hans Michael Walther, geboren am 6. Dezember 1876 zu Nürnberg als der Sohn des Bäckermeisters Johann Walther und dessen Ehefrau Luise, geb. Winter, protestantischer Konfession, besuchte die Nürnberger Volksschule, dann das alte Gymnasium und das Realgymnasium in Nürnberg.

Nach erfolgtem Absolutorium des Realgymnasiums besuchte er zum Zweck des Chemiestudiums während 4 Semester die Universität München, dann die Universität Erlangen, wo er zu Beginn des 10. Studiensemesters promovierte.